

Integrated ceramic high-temperature fuel cell

Patent Number: DE4307967
Publication date: 1994-09-15
Inventor(s): WERSING WOLFRAM (DE); IVERS-TIFFEE ELLEN DR (DE)
Applicant(s): SIEMENS AG (DE)
Requested Patent: ☐ DE4307967
Application Number: DE19934307967 19930312
Priority Number(s): DE19934307967 19930312
IPC Classification: H01M8/12 ; C23C16/40
EC Classification: H01M8/02D, H01M8/24B2H4
Equivalents:

Abstract

It is proposed for an integrated high-temperature fuel cell (SOFC [solid oxide fuel cell]) initially to produce at least one planar base body, comprising three mutually adjacent functional layers of the fuel cell, from green sheets, to pile up the latter, if desired with further functional layers, to form a stack and, finally, to press and sinter the latter to form the fuel cell stack. The composite (laminated) bodies, which are presintered if desired, have a higher stability than the corresponding individual layers, with the result that the latter can be made thinner. A special sealing process makes it possible for the fuel cell produced in this way to

operate reliably with a high efficiency.



Data supplied from the esp@cenet database - I2

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift

①0 DE 43 07 967 A 1

⑤1 Int. Cl. 5:
H01M 8/12
C 23 C 16/40

②1 Aktenzeichen: P 43 07 967.9
②2 Anmeldetag: 12. 3. 93
④3 Offenlegungstag: 15. 9. 94

DE 43 07 967 A 1

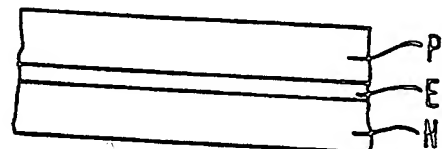
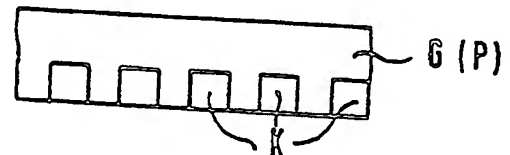
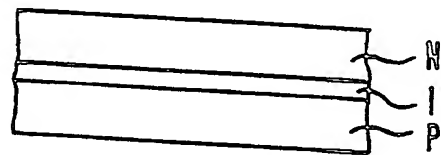
⑦1 Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦2 Erfinder:
Wersing, Wolfram, 8011 Kirchheim, DE; Ivers-Tiffée,
Ellen, Dr., 8000 München, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Integrierte keramische Hochtemperaturbrennstoffzelle

⑤7 Für eine integrierte Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC) wird vorgeschlagen, zunächst zumindest einen planaren Grundkörper aus drei einander benachbarten funktionellen Schichten der Brennstoffzelle aus Grünfolien zu erzeugen, diese gegebenenfalls mit weiteren funktionellen Schichten zu einem Stapel aufzuschichten und diesen schließlich zum Brennstoffzellenstack zu verpressen und zu sintern. Die gegebenenfalls vorgesinterten Verbundkörper besitzen eine höhere Stabilität als die entsprechenden Einzelschichten, so daß diese dünner ausgeführt werden können. Ein spezielles Abdichtverfahren ermöglicht für die so hergestellte Brennstoffzelle einen sicheren Betrieb bei einem hohen Wirkungsgrad.



DE 43 07 967 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Die Erfindung betrifft ein Festelektrolyt-Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul, welches mehrere in Serie geschaltete Festelektrolyt-Hochtemperatur-Brennstoffzellen umfaßt.

In einer Brennstoffzelle läuft ein Prozeß ab, der im wesentlichen eine Umkehrung der Elektrolyse darstellt. Die Reaktionspartner der Verbrennungsreaktion, nämlich der Brennstoff und der Sauerstoffträger, üblicherweise Luft, werden in räumlich voneinander getrennten Kanälen geführt, die durch einen keramischen Festelektrolyten, der auf beiden Seiten mit Elektroden versehen ist, voneinander getrennt sind. An den Elektroden werden Brennstoffmoleküle durch Abgabe von Elektronen oxidiert bzw. der Sauerstoffträger durch Aufnahme von Elektronen reduziert. Der Festelektrolyt weist eine Ionenleitung auf und dient zum Stoffaustausch. An den beiden Elektroden des Festelektrolyten stellt sich dabei eine Potentialdifferenz ein, bei der der für Elektronen schlecht leitende Festelektrolyt den Kurzschluß verhindert. Er muß daher eine niedrige Leitfähigkeit für Elektronen und gleichzeitig eine hohe Leitfähigkeit für Ionen aufweisen.

Um am Arbeitspunkt der Brennstoffzelle eine über die Potentialdifferenz einer Zelle hinausgehenden Betriebsspannung zu erhalten, werden mehrere Brennstoffzellen in Reihe geschaltet. Dies erfolgt in einfacher Weise durch Übereinanderstapeln einzelner Brennstoffzellen, wobei dazwischenliegende bipolare Schichten oder Platten aus einem sogenannten ICM-Material (Inter Connection Material) die elektrische Verbindung zwischen zwei benachbarten Einzelzellen gewährleisten.

Ein Problem bei Festelektrolyt-Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) liegt in der Auswahl der für die Brennstoffzellen verwendeten Materialien, die den hohen Betriebstemperaturen von beispielsweise 800 bis 1100°C bei gleichzeitig hohen Drücken des Brennstoffgases bzw. des zur Verbrennung benötigten Sauerstoffs von bis zu 16 Bar standhalten müssen. So entstehen an den Grenzen zwischen unterschiedlichen Schichten Probleme mit Interdiffusion, wodurch die Eigenschaften der Schichtmaterialien verändert werden. Durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien wird außerdem die Festigkeit und Dichtigkeit eines Brennstoffzellenstacks gefährdet.

Ein Lösungsansatz, mit dem zumindest das Problem der unterschiedlichen Wärmeausdehnung gemindert wird, ist eine voll keramische Brennstoffzelle. Dabei sollen im Idealfall alle Komponenten im grünen (nicht gesinterten) Zustand zusammengefügt und anschließend gemeinsam gebrannt werden. Durch das Zusammensintern soll ein fester, mechanisch stabiler und gasdichter Aufbau erzielt werden.

Eine solche voll keramische Brennstoffzelle ist beispielsweise aus einem Artikel in Proceedings of the first international symposium on "Solid Oxide Fuel Cells", 1989, S. 307-316 bekannt. Grundlegende Idee ist es dabei, die brenn- bzw. sauerstoffhaltigen Gase in feinen Kanälen zuzuführen, wobei die Kanäle durch eine mehrfach gefaltete Schicht gebildet werden, die ähnlich wie eine Wellpappe zwischen zwei planaren Schichten eingebettet ist. In einer Ausführung besteht die mehrfach gefaltete und den Gastransport gewährleistende Schicht aus einer beidseitig mit Elektrodenmaterial beschichteten Festkörperelektrolytfolie. Die Zufuhr der unterschiedlichen Gase kann dabei innerhalb einer

Schichtebene erfolgen. Oberhalb und unterhalb der gefalteten Elektrolytschicht sind planare, beidseitig mit Elektrodenmaterial beschichtete Folien aus ICM-Material (Inter Connection Material) angeordnet, die sowohl zur Abdichtung des Gasraums als auch zur elektrischen Verbindung zweier übereinanderliegender Einzelzellen im Stapel dienen.

Nachteilig an dieser Struktur ist zum einen die Anforderung, daß alle Schichten in einem einzigen, gemeinsamen Sinterschritt in eine monolithische SOFC überführt werden müssen. Dies erfordert eine hohe Anpassung der Sintermechanismen und eine Kontrolle der Interdiffusionen zwischen den einzelnen, benachbarten Lagen. Daraus muß im Prinzip immer ein Kompromiß von "guten" und "schlechten" Eigenschaften für jede einzelne Schicht in Kauf genommen werden, so daß eine Optimierung aller erforderlichen Eigenschaften für den Langzeitbetrieb einer SOFC von vornherein sehr schwierig, wenn nicht sogar unmöglich ist.

Zum anderen ist die Herstellung einer wellpappeartigen Schichtstruktur, das Zusammensintern unter Beibehaltung der Formtreue und die gasdichte Abdichtung sehr schwierig, da sich eine innige Verbindung im grünen Zustand durch zum Beispiel Verpressen der Schichtstruktur aufgrund der Bruchgefahr verbietet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung einer vollkeramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle anzugeben, welches einfach durchzuführen ist und zu einer Brennstoffzelle führt, die insbesondere eine hohe mechanische Stabilität und eine erhöhte Leerlaufspannung besitzt und zudem die Möglichkeit bietet, optimale Gefüge der einzelnen Komponenten bei möglichst geringer Interdiffusion zwischen den Schichten zu erreichen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Die erfindungsgemäße Brennstoffzelle wird somit vollständig aus Grünfolien aufgebaut. Zur Erzeugung der in der Regel aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) bestehenden Elektrolytfolien kann beispielsweise das großtechnisch beherrschte und kostengünstige Foliengießverfahren verwendet werden. Damit ist es möglich, die Elektrolytfolie extrem dünn herzustellen, beispielsweise in einer Dicke von ca. 15 bis 20 µm. Eine solch dünne Elektrolytfolie ergibt einen minimalen Spannungsabfall und hat somit nur geringe Leitfähigkeitsverluste, womit eine hohe verwertbare Betriebsspannung und somit ein hoher Wirkungsgrad der Brennstoffzelle gewährleistet wird. Die Stabilität der dünnen Elektrolytschicht wird durch die Erzeugung von Verbundkörpern, das heißt durch Einbettung zwischen zwei Elektrodenschichten zusätzlich erhöht. Mit einer dünneren Elektrolytschicht ist es außerdem möglich, den gleichen Wirkungsgrad wie eine bekannte Zelle mit dickerer Elektrolytschicht bei einer niedrigeren Betriebstemperatur zu erzielen. Damit verbunden ist eine niedrigere thermische und mechanische Belastung der Brennstoffzelle und somit eine höhere Stabilität und eine längere Lebensdauer.

Da sämtliche verwendeten Schichten eben sind, lassen sich die Schichten im Stapel gut verpressen bzw. laminieren, und somit ein guter Verbund der Schichten im Stapel untereinander erzielen, was für Dichtigkeit, Stabilität und Lebensdauer der Brennstoffzelle von Bedeutung ist.

Für den Gastransport sind pro Brennstoffzelle zwei

Die Erfindung betrifft ein Festelektrolyt-Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul, welches mehrere in Serie geschaltete Festelektrolyt-Hochtemperatur-Brennstoffzellen umfaßt.

In einer Brennstoffzelle läuft ein Prozeß ab, der im wesentlichen eine Umkehrung der Elektrolyse darstellt. Die Reaktionspartner der Verbrennungsreaktion, nämlich der Brennstoff und der Sauerstoffträger, üblicherweise Luft, werden in räumlich voneinander getrennten Kanälen geführt, die durch einen keramischen Festelektrolyten, der auf beiden Seiten mit Elektroden versehen ist, voneinander getrennt sind. An den Elektroden werden Brennstoffmoleküle durch Abgabe von Elektronen oxidiert bzw. der Sauerstoffträger durch Aufnahme von Elektronen reduziert. Der Festelektrolyt weist eine Ionenleitung auf und dient zum Stoffaustausch. An den beiden Elektroden des Festelektrolyten stellt sich dabei eine Potentialdifferenz ein, bei der der für Elektronen schlecht leitende Festelektrolyt den Kurzschluß verhindert. Er muß daher eine niedrige Leitfähigkeit für Elektronen und gleichzeitig eine hohe Leitfähigkeit für Ionen aufweisen.

Um am Arbeitspunkt der Brennstoffzelle eine über die Potentialdifferenz einer Zelle hinausgehenden Betriebsspannung zu erhalten, werden mehrere Brennstoffzellen in Reihe geschaltet. Dies erfolgt in einfacher Weise durch Übereinanderstapeln einzelner Brennstoffzellen, wobei dazwischenliegende bipolare Schichten oder Platten aus einem sogenannten ICM-Material (Inter Connection Material) die elektrische Verbindung zwischen zwei benachbarten Einzelzellen gewährleisten.

Ein Problem bei Festelektrolyt-Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) liegt in der Auswahl der für die Brennstoffzellen verwendeten Materialien, die den hohen Betriebstemperaturen von beispielsweise 800 bis 1100°C bei gleichzeitig hohen Drücken des Brennstoffgases bzw. des zur Verbrennung benötigten Sauerstoffs von bis zu 16 Bar standhalten müssen. So entstehen an den Grenzen zwischen unterschiedlichen Schichten Probleme mit Interdiffusion, wodurch die Eigenschaften der Schichtmaterialien verändert werden. Durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien wird außerdem die Festigkeit und Dichtigkeit eines Brennstoffzellenstacks gefährdet.

Ein Lösungsansatz, mit dem zumindest das Problem der unterschiedlichen Wärmeausdehnung gemindert wird, ist eine voll keramische Brennstoffzelle. Dabei sollen im Idealfall alle Komponenten im grünen (nicht gesinterten) Zustand zusammengefügt und anschließend gemeinsam gebrannt werden. Durch das Zusammensintern soll ein fester, mechanisch stabiler und gasdichter Aufbau erzielt werden.

Eine solche voll keramische Brennstoffzelle ist beispielsweise aus einem Artikel in Proceedings of the first international symposium on "Solid Oxide Fuel Cells", 1989, S. 307—316 bekannt. Grundlegende Idee ist es dabei, die brenn- bzw. sauerstoffhaltigen Gase in feinen Kanälen zuzuführen, wobei die Kanäle durch eine mehrfach gefaltete Schicht gebildet werden, die ähnlich wie eine Wellpappe zwischen zwei planaren Schichten eingebettet ist. In einer Ausführung besteht die mehrfach gefaltete und den Gastransport gewährleistende Schicht aus einer beidseitig mit Elektrodenmaterial beschichteten Festkörperelektrolytfolie. Die Zufuhr der unterschiedlichen Gase kann dabei innerhalb einer

Schichtebene erfolgen. Oberhalb und unterhalb der gefalteten Elektrolytschicht sind planare, beidseitig mit Elektrodenmaterial beschichtete Folien aus ICM-Material (Inter Connection Material) angeordnet, die sowohl zur Abdichtung des Gasraums als auch zur elektrischen Verbindung zweier übereinanderliegender Einzelzellen im Stapel dienen.

Nachteilig an dieser Struktur ist zum einen die Anforderung, daß alle Schichten in einem einzigen, gemeinsamen Sinterschritt in eine monolithische SOFC überführt werden müssen. Dies erfordert eine hohe Anpassung der Sintermechanismen und eine Kontrolle der Interdiffusionen zwischen den einzelnen, benachbarten Lagen. Daraus muß im Prinzip immer ein Kompromiß von "guten" und "schlechten" Eigenschaften für jede einzelne Schicht in Kauf genommen werden, so daß eine Optimierung aller erforderlichen Eigenschaften für den Langzeitbetrieb einer SOFC von vornherein sehr schwierig, wenn nicht sogar unmöglich ist.

Zum anderen ist die Herstellung einer wellpappeartigen Schichtstruktur, das Zusammensintern unter Beibehaltung der Formtreue und die gasdichte Abdichtung sehr schwierig, da sich eine innige Verbindung im grünen Zustand durch zum Beispiel Verpressen der Schichtstruktur aufgrund der Bruchgefahr verbietet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung einer vollkeramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle anzugeben, welches einfach durchzuführen ist und zu einer Brennstoffzelle führt, die insbesondere eine hohe mechanische Stabilität und eine erhöhte Leerlaufspannung besitzt und zudem die Möglichkeit bietet, optimale Gefüge der einzelnen Komponenten bei möglichst geringer Interdiffusion zwischen den Schichten zu erreichen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Die erfindungsgemäße Brennstoffzelle wird somit vollständig aus Grünfolien aufgebaut. Zur Erzeugung der in der Regel aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) bestehenden Elektrolytfolien kann beispielsweise das großtechnisch beherrschte und kostengünstige Foliengießverfahren verwendet werden. Damit ist es möglich, die Elektrolytfolie extrem dünn herzustellen, beispielsweise in einer Dicke von ca. 15 bis 20 µm. Eine solch dünne Elektrolytfolie ergibt einen minimalen Spannungsabfall und hat somit nur geringe Leitfähigkeitsverluste, womit eine hohe verwertbare Betriebsspannung und somit ein hoher Wirkungsgrad der Brennstoffzelle gewährleistet wird. Die Stabilität der dünnen Elektrolytschicht wird durch die Erzeugung von Verbundkörpern, das heißt durch Einbettung zwischen zwei Elektrodenschichten zusätzlich erhöht. Mit einer dünneren Elektrolytschicht ist es außerdem möglich, den gleichen Wirkungsgrad wie eine bekannte Zelle mit dickerer Elektrolytschicht bei einer niedrigeren Betriebstemperatur zu erzielen. Damit verbunden ist eine niedrigere thermische und mechanische Belastung der Brennstoffzelle und somit eine höhere Stabilität und eine längere Lebensdauer.

Da sämtliche verwendeten Schichten eben sind, lassen sich die Schichten im Stapel gut verpressen bzw. laminieren, und somit ein guter Verbund der Schichten im Stapel untereinander erzielen, was für Dichtigkeit, Stabilität und Lebensdauer der Brennstoffzelle von Bedeutung ist.

Für den Gastransport sind pro Brennstoffzelle zwei

getrennte Gastransportschichten vorgesehen. Diese sind in Abhängigkeit von den zu transportierenden Gasen aus Kathodenmaterial (für den Lufttransport) und aus Anodenmaterial (für den Transport der Brennstoffgase) hergestellt.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, vor dem Übereinanderschichten von Verbundkörpern oder von Verbundkörpern und funktionellen Schichten erstere, letztere oder beide vorzusintern. Diese Maßnahme ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn unterschiedliche Grünfolien einen unterschiedlichen Volumenschwund beim Sintern zeigen. Durch Vorsintern der Grünfolie oder der Grünfolien mit dem größeren Schwund kann so ein gewisser Ausgleich geschaffen werden. Außerdem können die unterschiedlichen funktionellen Schichten oder die Verbundkörper unterschiedliche Sinteremperaturen erfordern, so daß es vorteilhaft ist, die Schichten oder Verbundkörper vorzusintern, die bei höherer Temperatur gesintert werden müssen. Beim Zusammensintern muß dann nur noch die Sintertemperatur des am niedrigsten sinternden Materials erreicht werden. Da die Sintertemperaturen üblicherweise über der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle liegen, wird so eine zusätzliche thermische Belastung des Brennstoffzellenstacks vermieden und damit eine zusätzliche Gefahrenquelle für eine eventuelle Undichtigkeit des Stapels ausgeschaltet.

Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung betrifft die nachträgliche Abdichtung eines fertig gesinterten Brennstoffzellenstaps. Mit Hilfe eines chemischen Gasphasenabscheidungsverfahrens (CVD), welches elektrolytisch unterstützt sein kann (EVD) ist es möglich, noch vorhandene Poren und damit potentielle Undichtigkeiten im ICM (bipolare Schicht) und in der Elektrolytschicht mit einem geeigneten Material, beispielsweise mit Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid YSZ aufzufüllen. Dies ist besonders dann von Vorteil, wenn die bipolare Schicht beim Übereinanderschichten des Stapels noch nicht fertiggesintert ist. Da bei einer angestrebten abschließenden Sintertemperatur von kleiner 1350°C die meisten für die bipolare Schicht in Frage kommenden keramischen Materialien nicht hinreichend dicht und somit gasdicht gesintert werden können, wird durch die nachträgliche Abdichtung der Poren in der bipolaren Schicht die Materialauswahl für diese Schicht vergrößert und somit vereinfacht. Außerdem wird mit dem YSZ-CVD-Prozeß eine (chemische) Stabilisierung der Elektrolyt/Anodengrenzschicht und eine (elektrische) Verbesserung der Elektrolyt/Kathodengrenzschicht erzielt.

Zur Herstellung der Verbundkörper kommen verschiedene Kombinationen von funktionellen Schichten in Frage. Möglich ist es beispielsweise, die Elektrolytschicht zwischen einer Anoden- und einer Kathodenschicht einzubetten und so einen PEN-(= positiv/elektrolytisch/negativ) Verbundkörper, und durch Einbettung einer bipolaren Schicht zwischen zwei Gastransportschichten einen GIG-(= Gastransport/ICM/Gastransport) Verbundkörper zu erzeugen. Wenn für die Gastransportschichten in den GIG-Verbundkörpern Elektrodenmaterial gewählt wird, weist jeder GIG-Verbundkörper zwei unterschiedliche Gastransportschichten, nämlich aus Anoden- und Kathodenmaterial auf. Aus solchen PEN- und GIG-Verbundkörpern läßt sich dann durch abwechselndes Übereinanderstapeln der verschiedenen Verbundkörper die richtige Schichtreihenfolge im Stapel für den Brennstoffzellenstack erzeugen.

Eine weitere Kombination von funktionellen Schichten für einen Verbundkörper besteht in der Einbettung einer bipolaren Schicht zwischen zwei unterschiedlichen Elektrodenschichten, wobei ein NIP-Verbundkörper (= negativ/ICM/positiv) entsteht.

Ein Stapel für einen Brennstoffzellenstack läßt sich durch Übereinanderschichten von PEN- und NIP-Verbundkörpern mit jeweils einer Gastransportschicht dazwischen erzeugen. Wird für die Gastransportschicht Elektrodenmaterial verwendet, so wird dieses entsprechend den benachbarten Schichten der benachbarten Verbundkörper ausgewählt.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, die grünen Elektrolytfolien für die Elektrolytschicht vor dem Herstellen der Verbundkörper bzw. vor dem Verpressen und dem Sintern im Stapel beidseitig mit Anoden- bzw. Kathodenmaterial oder einer Mischung aus Kathodenmaterial/YSZ zu bedrucken. Die Druckpaste kann dabei als zusätzlicher "Klebstoff" dienen und zu einem festeren Verbund des Verbundkörpers bzw. des Stapels führen. Außerdem wird dadurch die Grenzschicht zwischen Elektrolytschicht und Elektrodenschichten elektrochemisch besonders effektiv, so daß dadurch auch die elektrischen Werte und somit der Wirkungsgrad der fertigen Brennstoffzelle verbessert werden.

Auch andere Grenzflächen zwischen funktionellen Schichten können mit einem geeigneten Material oder einer geeigneten Materialzusammensetzung bedruckt werden, um zwischen den beiden Schichten einen Funktionsgradienten zu erzeugen. Beispielsweise können so an den Grenzflächen zwischen zwei unterschiedlichen funktionellen Schichten auftretende abrupte Änderungen von Eigenschaften über einen Gradienten, oder in der einfachsten Ausführung über eine "Zwischenschicht", abgemildert werden. Neben dem thermischen Ausdehnungsverhalten kann so vor allem die Interdiffusion zwischen benachbarten Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung optimiert werden.

Von entscheidender Bedeutung für das erfindungsgemäße Verfahren bzw. für die damit hergestellte Brennstoffzelle ist der abschließende Sintervorgang. Um eine angepaßte Schwindung der unterschiedlichen Keramikkomponenten beim Sintern zu erreichen, muß ein besonderes Augenmerk auf die verwendeten Keramikpulver und Bindersysteme gerichtet werden. In einem optimierten Verfahren sind die Zusammensetzungen der funktionellen Schichten so eingestellt, daß sämtliche Schichten eine vergleichbare Schwindung zeigen.

Doch nicht nur die absolute Schwindung der einzelnen Schichten ist entscheidend, auch der zeitliche Verlauf muß kontrolliert werden. Vorzugsweise wird dazu ein sogenanntes "rate controlled sintering" verwendet. Dabei wird der Temperaturverlauf so eingestellt, daß die Schwindungsprozesse linear mit der Zeit ablaufen. Das bedeutet, den Temperaturanstieg insbesondere an den Punkten zu verlangsamen, an denen Schwindungsprozesse einsetzen. Mit diesen kontrollierten Sintervorgängen können Spannungen, die bei nicht exakt angepaßtem Sintervorgang auftreten können, besser ausgeglichen werden. Die Entstehung von Rissen, die zu einem schadhafte oder gar unbrauchbaren Brennstoffzellenstack führen können, wird dadurch vermieden.

Im folgenden wird der Aufbau einer vollkeramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle und die Herstellung der einzelnen Schichten anhand von drei Figuren näher beschrieben.

Dabei zeigen

Fig. 1 und 2 zwei unterschiedliche Anordnungen von Verbundkörpern im Stapel, während

Fig. 3 einen fertigen Hochtemperaturbrennstoffzellenstack zeigt.

Fig. 1 zeigt den Aufbau eines Brennstoffzellenstacks aus NIP- und PEN-Verbundkörpern mit dazwischenliegenden Gastransportschichten G. Erfindungsgemäß wird zumindest ein Verbundkörper zum Aufbau des Stapels verwendet, vorzugsweise jedoch zwei unterschiedliche, wie in der Fig. 1 dargestellt.

Die einen Verbundkörper bildenden einzelnen funktionellen Schichten sind keramische Grünfolien und aus einer Suspension der keramischen Ausgangsmaterialien bzw. Komponenten in einem organischen Binder, die auch als Schlicker bezeichnet wird, hergestellt. Mittels eines geeigneten Verfahrens werden aus diesem Schlicker schließlich Folien erzeugt.

Geeignete Verfahren sind beispielsweise Foliengießen, Folienziehen, Schlickerguß, Extrudieren oder andere übliche keramische Verfahren. Besondere Vorteile werden mit einem Folienziehverfahren nach dem Solu-
fill® Verfahren erzielt. Mit Hilfe eines besonderen polymeren Binders werden die Folien in bekannter Weise in einer Dicke von beispielsweise 500 µm gegossen und anschließend gezogen. Unter Beibehaltung einer homogenen Verteilung der Keramikpartikel und ohne daß sich die Zusammensetzung des Schlickers bzw. der Folie ändert, lassen sich die Folien bis auf eine Dicke von 2 µm strecken bzw. ziehen. Dabei kann ein Feststoffgehalt von bis zu 60 Volumen-Prozent eingestellt werden.

Auch mit den üblichen großtechnisch einsetzbaren Foliengießverfahren lassen sich dünne Schichten erzeugen, was insbesondere für die bipolare Schicht bzw. das ICM I von Bedeutung ist. Da sich eine dünnere Grünfolie besser und dichter sintern läßt als eine dickere Folie, kann so die für die bipolare Schicht I erforderliche Gasdichtigkeit erreicht werden.

Als Material für die bipolare Schicht I kommt ein modifiziertes Lanthanchromat LaCrO_3 in Frage.

An das Elektrodenmaterial werden je nach Elektrodentyp unterschiedliche Anforderungen gestellt. Allgemein wird eine hohe, überwiegend auf Elektronenleitung basierende elektrische Leitfähigkeit gefordert, die für die Anode noch höher sein sollte als für die Kathode (größer gleich 10^5 Sm^{-1}). Bei einer Betriebstemperatur von beispielsweise 800 bis 1100° und einem Druck bis zu 16 Bar muß die Funktionsfähigkeit der Elektroden gewährleistet sein, wobei die Anode einer reduzierenden und die Kathode einer oxidierten Atmosphäre (zum Beispiel H_2 und O_2 bzw. Luft) ausgesetzt sind. Die Anodenschicht P besteht beispielsweise aus einem Zirkonoxid/Nickel-Cermet (= ceramic metal), wobei das Zirkonoxid vorzugsweise mit bis zu 10 Mol Prozent Yttriumstabilisiert ist. Der Nickelgehalt im Cermet darf dabei 33 Volumen Prozent nicht unterschreiten, um eine definierte und ausreichende elektronische Leitung zu gewährleisten. Ein optimales Cermet besitzt eine poröse Struktur, wobei je ein Drittel des Volumens von Poren, Metall und Keramik eingenommen wird.

Für die Kathodenschicht N stehen eine Reihe von Mischoxiden des Typs ABO_3 aus der Gruppe der Perowskite als Material zur Verfügung. Die bestimmten, kristallographisch definierten Positionen zugeordneten Komponenten A und B können dabei von jeweils einem Element gebildet werden oder eine stöchiometrisch exakte Mischung mehrerer Kationen darstellen. Beispielsweise kann A ausgewählt sein aus Lanthan, Strontium und Kalzium, während B für Mangan, Kobalt oder Nik-

kel stehen kann.

Die einzelnen funktionellen Schichten eines NIP-Verbundkörpers werden vorzugsweise als Grünfolien laminiert, wobei sich durch die gute Laminierbarkeit der nach dem Solufill® Verfahren hergestellten Folien besondere Vorteile ergeben. Möglich ist es natürlich auch, die einzelnen Schichten nach unterschiedlichen Verfahren herzustellen, oder gegebenenfalls vorzusintern. Insbesondere die bipolare Schicht I kann eine höhere Sinter-
temperatur von beispielsweise 1600°C erfordern, so daß sie vorzugsweise einzeln vorgesintert wird. Die Dichtigkeit der bipolaren Schicht I läßt sich zusätzlich mit einem CVD-Verfahren erhöhen, mit dessen Hilfe gegebenenfalls noch vorhandene Poren mit Yttriumstabilisiertem Zirkonoxid YSZ gefüllt werden.

Für die Herstellung eines PEN-Verbundkörpers können die gleichen Verfahren verwendet werden wie für die Herstellung des NIP-Verbundkörpers. Die Elektrolytschicht E besteht vorzugsweise aus YSZ, ist wegen der elektrischen Leitfähigkeitsverluste möglichst dünn und sollte zur Abdichtung der verschiedenen Gasräume auch gasdicht sein. Nach dem Solufill-Verfahren hergestellte funktionelle Schichten bringen wegen ihrer guten Laminierbarkeit auch hier Vorteile. Außerdem werden damit gute Grenzflächeneigenschaften zwischen den unterschiedlichen Schichten und insbesondere ein guter elektrischer Kontakt erzielt.

Die funktionellen Schichten des PEN-Verbundkörpers können als Grünfolien gestapelt und zum Verbundkörper verpreßt werden. Einzelne Schichten und der Verbundkörper selbst können bei ca. 1300°C vorgesintert werden. Ein vorgesintertem Verbundkörper läßt sich nachträglich durch ein CVD-Verfahren mit YSZ abdichten, um gegebenenfalls noch vorhandene Poren mit YSZ aufzufüllen. Dabei wird gleichzeitig die Grenzschicht zwischen der Elektrolytschicht E und der Anodenschicht P stabilisiert, und die Grenzschicht zwischen Elektrolytschicht E und Kathodenschicht N verbessert.

Vorgesinterte Einzelschichten werden vorzugsweise mit dem Material der benachbarten Schicht bedruckt, bevor der Verbundkörper hergestellt wird, um eine gute Interdiffusion und eine verbesserte Haftung zu gewährleisten.

Die Gastransportschichten werden aus dem Material der entsprechenden benachbarten Elektroden-schicht hergestellt, bestehen also beispielsweise aus einem YSZ/Nickel-Cermet oder einer entsprechend modifizierten ABO_3 -Verbindung. Die Gastransportschicht G muß zur Erfüllung ihrer Funktion entweder entsprechend porös sein oder vorbestimmte Gaskanäle aufweisen.

Eine gewünschte Porosität der Gastransportschicht G kann in einfacher Weise hergestellt werden, indem man der gewünschten Porengröße entsprechende brennbare Kügelchen in gewünschter Menge dem der Keramikherstellung dienenden Schlicker beimischt. Die zum Beispiel aus Kohlenstoff oder Kunststoff bestehenden Kügelchen verbrennen spätestens beim abschließenden Sintervorgang und hinterlassen die gewünschten Poren.

Gaskanäle aufweisende Gastransportschichten G können auch durch Extrudieren von Grünfolien hergestellt werden.

Besonders vorteilhaft werden die Gaskanäle in der Gastransportschicht G aber nach dem sogenannten Lost Wax-Verfahren hergestellt. Ähnlich dem beschriebenen Verfahren zur Einbringung von Poren wird dazu eine entsprechend Form aus einem leicht ausbrennbaren

ren Kunststoff K, beispielsweise durch Spritzgießen oder Stanzen, hergestellt und je nach verwendetem keramischen Formgebungsverfahren miteingegossen oder eingepreßt. Der Vorteil dieser Vorgehensweise besteht darin, daß die Kanalstrukturen in der grünen Gastransportschicht G mit Kunststoff K ausgefüllt sind, so daß keine Deformation der Gastransportschicht G beim späteren Zusammenpressen zum Stapel befürchtet werden muß. Ein weiterer Vorteil des lost-wax-Verfahrens besteht darin, daß sich damit auch kompliziertere Gaskanalstrukturen, beispielsweise für ein Gleich- oder Gegenstromprinzip bei der Gaszuführung herstellen lassen.

Entsprechend dieser Ausführungsform werden nun NIP- und PEN-Verbundkörper mit dazwischenliegenden Gastransportschichten aus einem, den benachbarten Elektroden-schichten bestehenden Material übereinander geschichtet und zu einem Stapel verpreßt. Gegebenenfalls können die Einzelschichten vorher wieder wie beschrieben mit entsprechendem Material bedruckt werden. Der abschließende Sintervorgang wird dann bei einer möglichst niedrigen Temperatur, die 1400°C nicht überschreiten sollte, fertig gesintert. Eine so hergestellte Hochtemperaturbrennstoffzelle kann unmittelbar nach dem Hochheizen in Betrieb genommen werden.

Fig. 2 zeigt eine weitere Ausführungsform, bei der eine Hochtemperaturbrennstoffzelle aus nur zwei unterschiedlichen Verbundkörpern (GIG und PEN) aufgebaut werden kann. Die Herstellung von GIG-Verbundkörpern kann entsprechend den NIP bzw. PEN-Verbundkörpern erfolgen. Auch hier können die einzelnen funktionellen Schichten einzeln vorgesintert, im Verbund vorgesintert oder erst im Stapel gesintert werden. Auch für den GIG-Verbundkörper gilt, daß die bipolare Schicht I erfindungsgemäß sehr dünn ausgeführt werden kann, da sie zwischen den beiden Gastransportschichten G eingebettet ist, welche dem Verbundkörper zu einer hohen mechanischen Stabilität verhelfen. Auch hier ist eine nachträgliche Abdichtung mit YSZ mittels eines CVD- bzw. EVD-Verfahrens möglich. Vorteilhaft an dieser Ausführungsform ist weiterhin, daß der Brennstoffzellenstack aus nur zwei unterschiedlichen Verbundkörpern aufgebaut ist, wodurch sich der Verfahrensaufwand reduziert.

Fig. 3 zeigt einen fertigen Brennstoffzellenstack, wie er mit beiden beschriebenen Verfahrensvarianten erhalten wird. Prinzipiell kann er aus beliebig vielen Einzelteilen bestehen, wobei jedoch unterschiedlich motivierte Optimierungen in Richtung niedrigen Verfahrensaufwands, verbesserter elektrischer und mechanischer Eigenschaften und hoher elektrischer Leistungsanforderungen zu einer unterschiedlichen Anzahl von Einzelzellen führen können.

In der Fig. 3 ist für die Anordnung der Gaskanäle in den Gastransportschichten G ein Kreuzstromprinzip gewählt, bei dem die Brennstoffgase (H_2) und Sauerstoff oder Luft in einem Winkel von 90° gegeneinander durch den Brennstoffzellenstack geleitet werden. Möglich ist auch eine parallele Anordnung der unterschiedlichen Gaskanäle, wobei ein Mit- oder Gegenstromprinzip beim Durchleiten der Gase eingehalten werden kann. Möglich ist auch eine nicht geradlinige und beliebig komplexe Anordnung der Gaskanäle. Diese folgt stets dem Ziel, eine optimale und üblicherweise möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung beim Betrieb der Brennstoffzelle zu erreichen. Auf dem Weg durch die Brennstoffzelle verbraucht sich der Brennstoff und rei-

chert sich mit Verbrennungsprodukten (zum Beispiel H_2O) an. Infolgedessen nimmt dort die Stromdichte ab, es wird weniger Verlustwärme erzeugt, und die Temperatur sinkt ab. Durch eine geeignete Führung der Gaskanäle kann dies ausgeglichen werden.

Ein weiterer Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die nachträgliche Abdichtung des fertigen Brennstoffzellenstacks nach dem bereits beschriebenen CVD- bzw. EVD-Verfahren mit YSZ, damit die Brennstoffgase nicht seitlich aus den Brennstoffzellenstack austreten können. Bei geradliniger Führung der Gaskanäle ist es ausreichend, die jeweilige Gastransportschicht G an den parallel zu den Gaskanälen liegenden Außenflächen am Stack abzudichten. Das CVD/EVD-Verfahren ist dabei insofern von Vorteil, als sich durch unterschiedliche Führung der für die Abscheidung erforderlichen Gase, beispielsweise von Wasserdampf und der Metallchloride von Yttrium und Zirkonium, die YSZ-Abscheidung ausschließlich dort bewerkstelligen läßt, wo die beiden Gase miteinander in Kontakt treten, beispielsweise an undichten Stellen. In einfacher Weise wird so ein schneller und selektiver Verschluß von Poren und Undichtigkeiten bewerkstelligt. Aufgrund der Ionenleitfähigkeit des abgeschiedenen YSZ-Materials wird die Abscheidung auch an bereits verschlossenen Poren weiter fortgesetzt, wobei als Reaktionspartner für die Metallchloride nicht mehr Wasser, sondern vom YSZ zur Verfügung gestellte Sauerstoffionen dienen. Diese zweite Phase der Abscheidung wird als EVD bezeichnet.

Die Abmessungen der einzelnen Schichten bzw. des gesamten Brennstoffzellenstacks sind abhängig von den Betriebsbedingungen. Generell gilt, daß mit abnehmender Betriebstemperatur auch die bipolare Schicht I und Elektrolytschicht E dünner ausgeführt werden müssen. Für eine angenommene Betriebstemperatur von 800°C sollte die Dicke der Elektrolytschicht beispielsweise im Bereich von 20 µm liegen, während die der bipolaren Schicht I wegen der höheren Leitfähigkeit zwischen 100 und 200 µm liegen kann. Die Dicke der Anoden- bzw. Kathodenschicht wird so gewählt, daß die Verbundkörper eine ausreichende mechanische Stabilität besitzen, und liegt je nach Material üblicherweise im Bereich von 50 µm bis 200 µm. Die Dicke der Gastransportschichten G ist ebenfalls an die gewünschten Betriebsbedingungen angepaßt, wobei eine Gaskanäle aufweisende Gastransportschicht G beispielsweise 2 mm durchmessende Gaskanäle besitzt.

Die Grundfläche der funktionellen Schichten bzw. der daraus hergestellten Verbundkörper ist abhängig von der Beherrschbarkeit der entsprechenden Folientechnik. Hochwertige Keramikfolien lassen sich beispielsweise in einer Größe von 15 × 15 cm² erzeugen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer integrierten Hochtemperaturbrennstoffzelle mit den Schritten
 - Herstellen zumindest eines planaren Verbundkörpers (NIP, PEN, GIG) aus drei funktionellen Schichten, wobei jede der Schichten eine keramische Grünfolie ist und mindestens eine Funktion besitzt, die ausgewählt ist aus Gastransportschicht (G), bipolare Schicht (I), Anodenschicht (P), Kathodenschicht (N) und Elektrolytschicht (E),
 - Übereinanderschichten des oder der Verbundkörper mit gegebenenfalls weiteren funk-

tionellen Schichten zu einem Stapel, bei dem alternierende jeweils eine Elektrolytschicht (E) zwischen einer Anoden- (P) und einer Kathodenschicht (N) und darüber jeweils eine Gastransportschicht (G) angeordnet ist, und
 — Verpressen und Sintern des Stapels zu einem Brennstoffzellenstack.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Verbundkörper und/oder funktionellen Schichten vor dem Übereinanderschichten vorgesintert werden. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem im Stapel über den Gastransportschichten (G) jeweils eine bipolare Schicht (I) angeordnet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem der Brennstoffzellenstack nach dem Sintern mit Hilfe eines CVD- oder EVD-Verfahrens mit Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) abgedichtet wird. 15
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem eine Elektrolytschicht (E) zwischen einer Anoden- (P) und einer Kathodenschicht (N) eingebettet und zu einem PEN- (= positiv/Elektrolyt/negativ), und eine bipolare Schicht (I) zwischen zwei Gastransportschichten (G) zu einem GIG- (= Gastransport/ICM/Gastransport) Verbundkörper zusammengefügt werden. 20 25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem eine Elektrolytschicht (E) zwischen einer Kathoden- (N) und einer Anodenschicht (P) sowie eine bipolare Schicht (I) zwischen einer Anoden (P)- und einer Kathodenschicht (N) eingebettet und zu einem PEN- bzw. NIP-Verbundkörper (= positiv/Elektrolyt/negativ bzw. negativ/interconnection material/positiv) zusammengefügt werden. 30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die Verbundkörper und/oder funktionellen Schichten vor dem Übereinanderstapeln insbesondere mit einem Siebdruckverfahren bedruckt werden, wobei als Druckpaste Anoden- und Kathodenmaterial oder eine Mischung aus Kathodenmaterial/YSZ verwendet wird. 35 40
8. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem der Stapel durch alternierendes Übereinanderschichten von GIG- und PEN-Verbundkörpern aufgerichtet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem der Stapel durch alternierendes Übereinanderschichten von Verbundkörpern (NIP, PEN) mit Gastransportschichten (G) erzeugt wird, wobei als Reihenfolge PEN/Gastransportschicht/NIP/Gastransportschicht/PEN... usw. eingehalten wird. 45 50
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem das Sintern des Stapels mit Hilfe eines kontrollierten Temperaturverlaufs durchgeführt wird, so daß der Volumenschwindungsprozeß der noch nicht fertiggesinterten keramischen funktionellen Schichten und/oder Verbundkörper linear mit der Zeit abläuft. 55

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

60

65

FIG 1

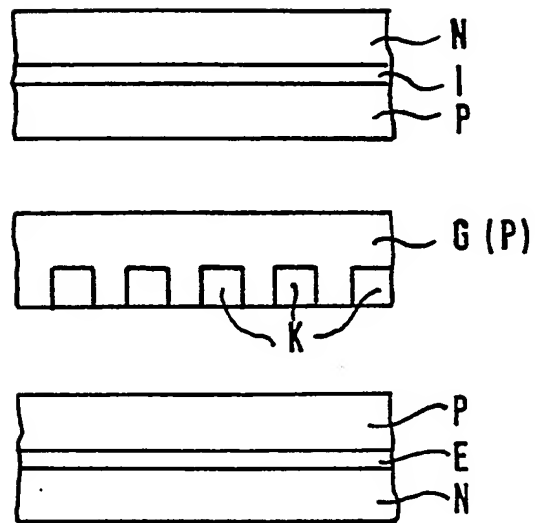


FIG 2

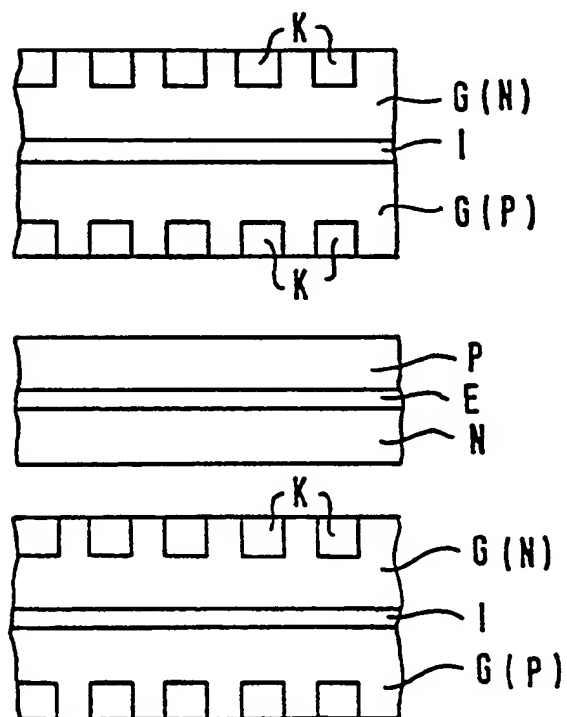


FIG 3

